CH 618 993 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 08 G 73/00
C 08 G 12/22
C 08 G 69/50
D 21 H 3/52

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11) 618 993

(21) Numéro de la demande: 1702/77

(22) Date de dépôt: 11.02.1977

(30) Priorité(s): 12.02.1976 US 657673

(24) Brevet délivré le: 29.08.1980

(45) Fascicule du brevet publié le: 29.08.1980

(73) Titulaire(s):
Hercules Incorporated, Wilmington/DE (US)

(72) Inventeur(s):
L'inventeur a renoncé à être mentionné

(74) Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

(54) Procédé de préparation d'une nouvelle résine hydrosoluble.

(57) On prépare la résine par réaction du glyoxal avec une poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble. La poly (β-alanine) est obtenue par polymérisation de l'acrylamide et éventuellement modifiée pour la rendre anionique ou cationique.

La résine ainsi préparée est utile pour le traitement du papier, dont elle renforce la résistance.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une résine hydrosoluble, caractérisé en ce que l'on fait réagir une poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble avec du glyoxal.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble est une poly (β-alanine) anionique porteuse de groupes carboxyles terminaux.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble est une poly (β-alanine) cationique porteuse de groupes amino tertiaires terminaux.

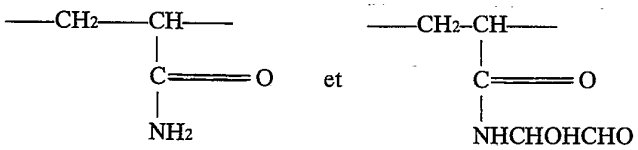
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dissout la poly (β-alanine) dans le l'eau pour obtenir une solution aqueuse ayant une teneur en solides de 11 à 40% et l'on ajoute de glyoxal en proportion de 10 à 100 moles % par rapport aux motifs amide récurrents de la poly (β-alanine).

5. Procédé de préparation d'une résine hydrosoluble, caractérisé en ce que l'on prépare tout d'abord une poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble par polymérisation anionique d'acrylamide en présence d'un catalyseur basique et d'un inhibiteur de radicaux libres, puis on fait réagir la poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble avec du glyoxal.

L'invention concerne un procédé de préparation de nouvelles résines hydrosolubles. De telles résines confèrent au papier une résistance à l'état sec et une résistance temporaire à l'état humide.

Il est connu d'ajouter certaines résines au papier, habituellement au cours du processus de fabrication du papier, pour en améliorer la résistance à l'état humide et/ou sec. Le type de résine ajouté dépend des propriétés désirées dans le produit final en papier. Dans le cas où il s'agit de mouchoirs en papier ou de papier de type «essuie-tout» et pour certaines autres applications, il est souhaitable que la résine de renforcement ajoutée au papier lui confère une résistance à sec et une résistance temporaire à l'état humide.

On connaît de nombreuses résines dans cette technique qui parviennent à ces résultats. Par exemple les brevets US N° 3 607 622, 3 728 214 et 3 778 215, concernent des résines qui confèrent à la fois une résistance à l'état sec et une résistance temporaire à l'état humide au papier. Ces résines se préparent par réaction de certaines polyamines et aminopolyamides avec un acrylamide et ensuite avec un polyaldéhyde. De même le brevet US 3 556 932 décrit des résines de renforcement à l'état humide et sec, qui sont des polymères ioniques hydrosolubles de vinylamide présentant des substituants amide réactifs avec le glyoxal et une quantité suffisante de substituants –CHOHCHO pour être thermodurcissables. On produit les polymères par réaction du glyoxal avec des polymères de vinylamide, tels que des copolymères ioniques d'acrylamide avec des monomères qui confèrent des propriétés ioniques au polymère, par exemple le chlorure de diallyl-diméthyl-ammonium et la 2-méthyl-5-vinyl-pyridine. On produit des polymères de vinylamide dans des conditions qui donnent lieu à polymérisation par addition d'acrylamide par l'intermédiaire de la double liaison du groupe vinyle. Après modification par le glyoxal, on a un produit polymère composé de motifs présentant les formules:



Alors que ces résines confèrent une résistance à sec et une résistance temporaire à l'état humide, au papier, elles ont l'inconvénient de présenter une durée de vie au stockage relativement brève lorsqu'on les entrepose en solution aqueuse aux concentrations auxquelles on les utilise généralement au cours du processus de fabrication du papier.

Conformément à la présente invention, on prépare des résines de poly(β-alanine) modifiées par le glyoxal qui sont des résines efficaces pour la résistance à sec et la résistance temporaire à l'état humide des papiers. Ces nouvelles résines, que l'on obtient selon l'invention par le procédé défini dans la revendication 1, sont stables en solution aqueuse à concentration en solides relativement élevée et ont une durée de vie au stockage prolongée. Ces résines nouvelles sont préparées de préférence par (a) polymérisation d'acrylamide en présence d'un catalyseur basique et d'un inhibiteur à radicaux libres pour produire une poly(β-alanine) ramifiée hydrosoluble, (b) dissolution de poly(β-alanine) dans l'eau pour fournir une solution aqueuse dont la teneur en solides est d'environ 11 à environ 40% et
(c) addition de glyoxal en quantité d'environ 10 à environ 100% molaire, par rapport aux motifs amide récurrents de poly(β-alanine), ce qui produit ainsi une poly(β-alanine) modifiée par le glyoxal.

La poly(β-alanine) utilisée lors de la préparation des nouvelles résines selon l'invention est une poly(β-alanine) ramifiée hydrosoluble qui peut être préparée par polymérisation anionique d'acrylamide en présence d'un catalyseur basique et d'un inhibiteur de polymérisation vinylique. La polymérisation anionique de l'acrylamide donne lieu à un squelette polymère avec des motifs β-alanine récurrents. La préparation de poly(β-alanine) cristalline linéaire par polymérisation anionique d'acrylamide est décrite dans le brevet US N° 2 749 331. On obtient des formes du polymère hydrosolubles et insolubles dans l'eau. Dans cette dernière référence, on a déterminé que la forme hydrosoluble de poly(β-alanine) peut être soit un polymère cristallin linéaire de poids moléculaire relativement faible, soit un polymère de poids moléculaire plus élevé présentant une structure ramifiée. Une poly(β-alanine) ramifiée contient des motifs récurrents de formule ~ CH_2CH_2CONH ~ dans les segments linéaires et des motifs récurrents de formule ~ CH_2CH_2CON ~ dans les segments sur lesquels se produit la ramification. Des groupes terminaux amide primaire se présentent au bout de chaque chaîne ramifiée. L'hydrolyse de poly(β-alanine) ramifiée hydrosoluble produit la β-alanine, $NH_2CH_2CH_2COOH$, à partir de segments linéaires de l'acide imino-dipropionique, $NH(CH_2CH_2COOH)_2$ à partir des points de ramification et de l'ammoniac à partir des groupes amide primaire terminaux.

Ceci fournit une base de mesure du taux de ramification présent dans un échantillon donné de poly(β-alanine). Par hydrolyse de l'échantillon on peut mesurer l'ammoniac et/ou l'acide imino-dipropionique produits ce qui fournit ainsi une détermination du taux de ramification. La quantité d'ammoniac libéré indique le nombre de groupes amide primaire et du fait que ces groupes sont présents uniquement en tant que groupes terminaux des chaînes ramifiées, on peut déterminer une indication de la quantité de ramification de poly(β-alanine). Une poly(β-alanine) contenant suffisamment de ramification pour être hydrosoluble convient à l'application selon la présente invention. En général la poly(β-alanine) ramifiée doit contenir environ un groupe amide primaire pour 2 à 6 groupes amide présents. Le poids moléculaire de poly(β-alanine) ramifiée hydrosoluble appropriée à l'application selon l'invention est compris entre environ 500 et environ 10 000 et de préférence entre environ 2000 et environ 6000.

Comme il a été dit précédemment, on peut préparer la poly (β-alanine) ramifiée hydrosoluble par polymérisation anioni-

que d'acrylamide en présence d'un catalyseur basique et d'un inhibiteur de polymérisation vinylique ou de radicaux libres. En raison de la nature extrêmement exothermique de la polymérisation anionique, il est préférable d'effectuer la réaction dans un milieu réactionnel organique approprié, inerte dans les conditions réactionnelles et capable de dissoudre ou de mettre en suspension l'acrylamide. Des milieux appropriés comprennent des composés aromatiques et aliphatiques, par exemple le toluène, le xylène, le tétrahydronaphtalène, le chlorobenzène, le nitrobenzène et le dioxanne.
La concentration du monomère acrylamide dans le milieu réactionnel est compris entre environ 2 et environ 30% et de préférence d'environ 8 à environ 15%.

Si on le désire, on peut ajouter un agent dispersant polymère organo-soluble au mélange réactionnel préalablement à l'addition du catalyseur basique. Lorsqu'on utilise l'agent dispersant, la poly-(β-alanine) produite est pulvérulente ou sous forme de perles, facile à filtrer à partir du milieu réactionnel. Des agents dispersants appropriés sont des copolymères de styrène-butadiène, le polyisoprène, le polypropylène chloré, le polyisoprène chloré et maléaté et des polyoléfines chlorées et maléatées.

Des exemples illustratifs de catalyseurs basiques que l'on peut utiliser comprennent des métaux alcalins, des hydroxydes de métaux alcalins, des hydroxydes de métaux alcalino-terreux, des hydroxydes d'ammonium quaternaire et les alcoolates de métaux alcalins. Des exemples de catalyseurs basiques appropriés sont le sodium métallique, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxide de lithium, l'hydroxyde de potassium, le tert.-butylate de sodium, le méthylate de sodium, l'hydroxyde de tétraéthyl-ammonium, le tert.-butylate de potassium et l'hydroxyde de calcium. La quantité de catalyseur utilisée est comprise entre environ 0,01 et environ 2,0% molaire, de préférence d'environ 0,1 à environ 1,5% molaire par rapport au monomère.

On ajoute un inhibiteur de radicaux libres dans le mélange réactionnel pour inhiber la polymérisation vinylique par l'intermédiaire de la double liaison du monomère acrylamide. Des exemples d'inhibiteurs de radicaux libres qu'on peut utiliser sont la phényl-β-naphtylamine, l'hydroquinone, la diphénylamine et la phénothiazine.

On conduit la réaction de polymérisation anionique à température comprise entre environ 40 et environ 140°C et de préférence d'environ 80 à environ 130°C.

Dans bien des cas, la polymérisation anionique de l'acrylamide dans les conditions précédentes produit un mélange de poly(β-alanine) soluble dans l'eau et insoluble dans l'eau. Le polymère hydrosoluble, utilisable selon la présente invention peut être facilement séparé en dissolvant partiellement le produit polymère dans l'eau et en éliminant la fraction insoluble par des procédés classiques tel que la filtration, etc.

La poly(β-alanine) est un polymère neutre. Pour la plupart des procédés (mais non pour tous) d'application de résines de renforcement dans du papier, la résine doit être ionique pour obtenir une rétention efficace par la pâte. Pour cette raison, lors de la préparation des résines selon l'invention, il est souhaitable de modifier la poly(β-alanine) ramifiée, hydrosoluble, avant la réaction avec le glyoxal pour introduire des groupes anioniques ou cationiques dans la structure polymère. Toutefois, si le renforcement de résine doit être utilisé de façon que la résine n'ait pas besoin d'être ionique, par exemple en application superficielle sur le papier façonné en feuilles, la modification ionique de la poly(β-alanine) avant la réaction avec le glyoxal n'est pas nécessaire.

On peut effectuer une modification anionique de la poly(β-alanine) ramifiée par hydrolyse partielle du polymère, pour transformer certains des groupes amide primaire en groupes carboxyle anioniques. Par exemple l'hydrolyse de la poly(β-alanine) peut se faire par chauffage d'une solution aqueuse faiblement basique du polymère, dont le pH est d'environ 9 à 10 à température d'environ 50 à environ 100°C. La quantité de groupes anioniques introduits doit être d'environ 1 à environ 10% molaire et de préférence d'environ 2 à environ 5% molare par rapport aux motifs amide récurrents.

Un autre procédé de modification anionique de la poly(β-alanine) ramifiée est le traitement avec le formaldéhyde et ensuite avec l'ion bisulfite.

On effectue la modification cationique de la poly(β-alanine) ramifiée par réaction de la poly(β-alanine) en solution aqueuse avec le formaldéhyde et la diméthylamine. On peut effectuer cette réaction par chauffage d'une solution aqueuse des trois réactifs de 70°C environ à 80°C environ, soit à pH basique d'environ 9 à environ 11, soit à pH acide d'environ 2 à environ 4. Cette réaction introduit des groupes terminaux amine tertiaire dans le polymère. Lorsque l'on règle le pH de la solution aqueuse résultante pour appliquer des conditions, c'est-à-dire d'environ 4,5 à environ 8,0, les groupes amine tertiaire sont protonés et sont ainsi rendus cationiques. La quantité de formaldéhyde et de diméthylamine utilisée est comprise entre environ 2 et environ 15% molaire par rapport aux motifs amide récurrents de la poly(β-alanine). La quantité de groupes cationiques introduits est comprise entre environ 2 et environ 15% molaire et de préférence entre environ 4 et environ 8% molaire par rapport aux motifs amide récurrents.

L'étape finale de la préparation des résines nouvelles selon la présente invention est la réaction de la poly(β-alanine) avec le glyoxal. Comme il a été dit précédemment, on peut modifier la poly(β-alanine) pour introduire des groupes anioiques ou cationiques à vlonté, avant réaction avec le glyoxal. La réaction de poly(β-alanine) et du glyoxal se fait en solution aqueuse. La concentration en solides de la poly(β-alanine) dans la solution aqueuse doit être supérieure à 10% environ et elle peut être comprise entre 11 et environ 40%, de préférence entre environ 12,5 et environ 25%. La quantité de glyoxal utilisée dans cette réaction peut être comprise entre environ 10 et environ 100% molaire et est de préférence comprise entre 20 et environ 30% molaire, par rapport aux motifs amide récurrents de la poly(β-alanine). La température de la réaction est d'environ 10 à environ 50°C, de préférence d'environ 20 à environ 30°C.

On poursuit la réaction entre le glyoxal et la poly(β-alanine) jusqu'à ce qu'une augmentation de la viscosité d'environ 2 à environ 10 de préférence de 4 à 6 unités de viscosité sur l'échelle de Gardner-Holdt se soit produite. L'augmentation de la viscosité indique qu'il s'est produit une certaine quantité de réticulation de la poly(β-alanine). La quantité de réticulation est insuffisante pour provoquer le gel de la solution de poly(β-alanine) mais est propre à fournir des motifs polymères de poids moléculaire suffisamment élevé pour être retenus par les fibres de cellulose lorsqu'on l'utilise à titre de résine de renforcement de papier.

Les résines de poly(β-alanine) modifiées par le glyoxal selon la présente invention peuvent s'utiliser pour conférer une résistance à sec et une résistance temporaire à l'état humide au papier en appliquant un procédé classique quelconque. On peut appliquer des solutions aqueuses de résine sur la feuille de papier façonnée, par exemple par pulvérisation, ou application en cuve, etc. Lorsqu'on l'applique de cette façon, il n'est pas nécessaire que la résine soit ionique. Cependant, les procédés d'incorporation de ces résines dans le papier actuellement préférés impliquent l'addition de solutions aqueuses diluées des résines dans une solution aqueuse de pâte à papier avant la formation de feuilles. Par exemple on peut ajouter la solution de résine à la pâte à papier dans la pile raffineuse, dans le réservoir à pâte, la raffineuse Jordan, la pompe de ventilation, le bac de tête ou en tout autre point approprié. En raison de la

nature anionique des fibres de cellulose, il est souhaitable d'utiliser une résine ionique de sorte qu'elle puisse être adsorbée sur les fibres de cellulose. Une résine cationique sera directement adsorbée sur les fibres de cellulose en raison de la différence des charges électrostatique. Lorsqu'on utilise une résine anionique il devient nécessaire d'ajouter un agent de pontage cationique pour fixer la résine anionique sur des fibres de cellulose anioniques. Ainsi, lorsqu'une solution aqueuse de poly(β-alanine)anionique, modifiée par le glyoxal est utilisée de cette façon, il est nécessaire d'ajouter un agent de pontage cationique. Des agents de pontage cationiques appropriés comprennent des auxiliaires de rétention cationiques polymères, tels que des résines d'amino-polyamide-épichlorhydrine, de polyéthylène-imine, des résines provenant de poly(diallylamine) et de poly (dialcoyl-méthylamine), l'amidon cationique et autres polymères hautement cationiques, naturels ou synthétiques.

La quantité de poly(β-alanine) modifiée par le glyoxal ajoutée au papier pour lui conférer une résistance à sec et une résistance temporaire à l'état humide est de 0,05 à 2% et habituellement de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids de fibres de cellulose.

Les exemples suivants non limitatifs servent à illustrer la présente invention les parties et pourcentages sont pondéraux à moins d'une indication contraire.

Exemple 1

Cet exemple illustre la préparation d'une poly(β-alanine) anionique, modifée par le glyoxal caractéristique de l'invention, et son application à titre de résine de renforcement à sec et de renforcement temporaire à l'état humide du papier.

Partie A

Dans un ballon de 5 litres, à fond rond, à trois tubulures muni d'un agitateur à palettes, d'un thermomètre et d'un condenseur on place 350 parties d'acrylamide anhydre, 1,0 partie de phényl-β-naphtylamine, et 3870 parties de chlorobenzène. On chauffe le mélange à 85–90°C, en agitant vigoureusement pour fondre et dissoudre partiellement l'acrylamide. On ajoute ensuite 1,0 partie d'hydroxyde de sodium en paillettes. Après une période d'induction, il se produit une réaction exothermique et un polymère se sépare sur les parois du ballon et sur l'agitateur. On ajoute trois charges supplémentaires de 1,0 partie de catalyseur à intervalles de 30 minutes, et on chauffe le mélange réactionnel à 90°C environ, pendant une heure supplémentaire. On décante le chlorobenzène chaud et on récupère le polymère friable solide résultant. Le polymère est la poly(β-alanine) hydrosoluble ramifiée.

Partie B

On dissout dans l'eau contenant 2% molaire d'hydroxyde de sodium (par rapport aux motifs amide récurrents dans le polymère) un échantillon de poly(β-alanine) préparée à la Partie A, pour fournir une solution contenant 25% de poly (β-alanine). On chauffe la solution à 90–100°C pendant 30 minutes environ, avec diffusion de vapeur pour éliminer l'ammoniac libéré au cours de la réaction d'hydrolyse. On refroidit ensuite la solution résultante et on abaisse le pH de façon à fournir une résine contenant environ 2 moles % de groupes carboxyle tel que mesuré par titrage potentiométrique.

Partie C

On ajoute à une solution aqueuse à 15% de poly (β-alanine) anionique préparée comme à la partie B, 25% molaire (par rapport aux motifs amide récurrents) de glyoxal sous forme de solution aqueuse à 40%. On maintient le pH de la solution résultante à 9–10 à la température ambiante jusqu'à ce que se soit produite une augmentation de 4 à 6 unités de la viscosité Gardner. Ensuite on dilue rapidement la solution avec de l'eau jusqu'à obtention d'un total de 10% en solides et on règle le pH à 5,0 avec de l'acide sulfurique. La vie en pot de la résine résultante est supérieure à 6 mois, sans perte d'efficacité.

Partie D

On évalue la poly(β-alanine)anionique modifiée par le glyoxal préparée à la partie C, en tant que résine de renforcement à sec et à l'état humide dans de la pâte kraft blanchie Rayonier. On utilise un mélange 3:1 (base à sec) de solutions aqueuses de poly(β-alanine) modifiée par le flyoxal et d'une résine amino-polyamide-épichlorhydrine (disponible dans le commerce auprès de Hercules Incorporated sous la marque de fabrique «Kymene 557») à titre de résine de renforcement selon le processus suivant:

On effectue le battage de pâte kraft blanchie Rayonier dans un raffineur cyclique jusqu'à obtention d'une valeur Schopper-Riegler de raffinage de 750 cm^3. On ajoute des portions de cette pâte, réglée à pH 6,5 avec de l'acide sulfurique dans un répartiteur de machine à façonner des feuilles de type Noble Wood. On ajoute des échantillons de résine de renforcement au répartiteur en quantités de 0,25, 0,5 et 1% de solides par rapport aux solides de la pâte. La pâte est ensuite façonnée en feuilles d'environ 64 mg/m^2 de poids de base, et séchées pendant une minute à température de 100°C. On prépare une feuille témoin comme ci-dessus, sans addition de résine de renforcement. Après conditionnement à 24°C environ et 50% d'humidité relative pendant 24 heures, on étudie les feuilles résultantes pour la résistance à l'état sec. Les feuilles sont également étudiées pour la résistance à l'état humide après trempage dans de l'eau distillée pendant 10 secondes et pendant 2 heures pour montrer la nature temporaire de la résistance à l'état humide. Les résultants sont présentés au Tableau I ci-après.

Exemple 2

Cet exemple illustre la préparation d'un poly(β-alanine) cationique caractéristique modifiée par le glyoxal selon la présente invention et son application à titre de résine de renforcement à sec et à l'état humide pour papier.

Partie A

Dans un appareil similaire à celui décrit à la Partie A de l'exemple 1, on place 20 parties d'acrylamide anhydre, 35 parties de toluène et une trace de phényl-β-naphtylamine. On ajoute une quantité suffisante de $K^+ -$Otert-Bu 0,5 m dans tert.-BuOH au mélange, chauffé sous azote à 90–100°C pour provoquer la polymérisation mise en évidence par une réaction exothermique importante et formation d'un polymère solide. On chauffe ensuite le mélange résultant à 100°C pendant 5 heures, on sépare le toluène et on séche la poly(β-analine) solide.

Partie B

On ajoute à une solution aqueuse à 25% de poly(β-alanine) essentiellement neutre, préparée à la partie A, une quantité à chaque fois 7,5 molaire % (par rapport aux motifs amide récurrents) de formaldéhyde (sous forme d'une solution aqueuse) et de chlorhydrate de diméthylamine. On règle le pH à 9,0–9,5 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et on chauffe la solution pendant 20 minutes sur bain de vapeur à 70–80°C. On règle à nouveau ensuite le pH à 6–7. La résine résultante apparaît être cationique par son aptitude à déplacer la charge de la pâte de bois anionique vers la neutralité électrique.

Partie C

On ajoute à une solution à 20% dans l'eau de la poly(β-alanine) cationique préparée à la partie B, une quantité 25% molaire de glyoxal sous forme de solution aqueuse à 40%. On maintient le pH du mélange 9–10 jusqu'à ce qu'on observe une augmentation de 4 à 6 unités de la viscosité Gardner. On porte alors le taux total de solides à 10% par dilution avec de l'eau et on règle le pH à 4,5–5,0. La stabilité de la résine résultante vis-à-vis de la gélification est supérieure à 6 mois.

Partie D

On évalue la poly(β-alanine) cationique modifiée par le glyoxal préparée à la partie C du présent exemple, à titre de résine de renforcement à sec et à l'état humide en appliquant le processus décrit à l'exemple 1. On utilise une solution aqueuse de cette résine en tant qu'unique résine de renforcement. Les résultats sont présentés au Tableau I ci-dessous.

Tableau I

Evaluation de résines de poly(β-alanine) modifiées par le glyoxal en tant qu'adjuvants pour papier

Résine	% ajouté par rapport à la pâte (base à sec)	Résistance à sec: à la traction (kg/cm de large)	Résistance à l'état humide à la traction (1) (kg/cm de large)	
			10 sec.[2]	2 hr.[3]
Néant	–	2,995	0,089	0,071
Exemple 1	0,25	3,548	0,410	0,267
Exemple 1	0,50	3,887	0,695	0,339
Exemple 1	1,00	4,297	0,980	0,570
Exemple 2	0,25	3,477	0,356	0,143
Exemple 2	0,50	3,584	0,446	0,232
Exemple 2	1,00	3,441	0,677	0,249

[1] Corrigé pour un poids de base de 18,12 kg/rame
[2] Obtenu après trempage de 10 secondes dans l'eau
[3] Obtenu après trempage de 2 heures dans l'eau

Exemple 3

Cet exemple illustre la préparation d'une poly(β-alanine) caractéristique modifiée par le glyoxal selon la présente invention et son application à titre de résine de renforcement à l'état sec ou à l'état humide temporaire pour le papier.

Partie A

Dans un ballon à fond rond à 3 tubulures muni d'un agitateur à palettes, d'un thermomètre et d'un condenseur, on place 200 parties d'acrylamide anhydre, 0,44 partie de phényl-β-naphtylamine et 400 parties de toluène anhydre. On chauffe le mélange pendant 30 minutes sous une atmosphère d'azote à 100°C en agitant pour fondre et dissoudre partiellement l'acrylamide. On ajoute ensuite 4 parties de tert.-butylate de potassium 1,2 N dans le tert.-butanol et on chaffe le mélange à 90°C environ pendant 18 heures. On décante le toluène chaud et on lave le polymère solide résultant avec de l'acetone. Le polymère est la poly(β-alanine) ramifié hydrosoluble.

Partie B

On prépare ainsi qu'il est décrit ci-dessus une solution aqueuse à 30% de poly(β-alanine) neutre et on chauffe à une température de 40 à 50°C. On ajoute à cette solution une quantité 50% molaire (par rapport aux motifs amide dans le polymère) de glyoxal sous forme d'une solution aqueuse à 40%. On élève le pH de la solution résultante à 9,5 environ et on maintient à la température ambiante pendant 10 minutes environ, délai pendant lequel se produit une augmentation de la viscosité Gardner. On dilue ensuite rapidement la solution avec de l'eau jusqu'à un total de 4% en solides et on règle à pH de 5,5 avec de l'acide sulfurique.

Partie C

On évalue la poly(β-alanine)neutre modifiée par le glyoxal préparée à la partie B en tant que résines de renforcement à l'état sec et humide dans des feuilles préparées à partir de pâte de kraft blanchie Rayonier à 100% (18,12 kg/rame). On trempe les feuilles pendant 1 minute dans une solution aqueuse à 20% de poly(β-alanine) neutre modifiée par le glyoxal à pH 6,0. On fait ensuite passer les feuilles à travers un rouleau pinceur et on les sèche au tambour à 100°C.

Les données de résistance pour les feuilles ainsi traitées sont comparées à celles de feuilles non traitées tel qu'indiqué ci-dessous.

Tableau II

	Résistance à la traction (kg/cm)		
	Sec	humide (10 secondes)	humide (2 heures)
feuilles non traitées	3,495	0,160	–
feuilles traitées	4,333	1,464	0,464

* Résistance à la traction corrigée pour un poids de base de 18,12 kg/rame